

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-214195

(43)Date of publication of application : 05.08.1994

G02C 7/00  
C08F220/18  
C08F220/20

(71)Applicant : TOKYO KEIKAKU:KK

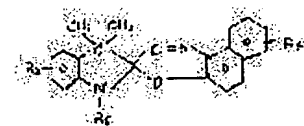
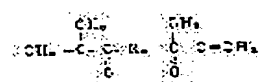
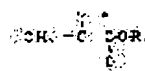
(72)Inventor : HONDA TOMOJI  
KAETSU ISAO

**(54) HIGH-DENSITY LIGHT-CONTROLLING MATERIAL**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a light-controlling material which can be effectively used for plastic sunglasses or the like having high color developing property against irradiation of UV rays and excellent color erasing rate.

**CONSTITUTION:** This light-controlling material having high color developing property for UV rays is obtd. by radical casting lymn. of 30-80 pts.wt. of monomers expressed by structural formula I, 20-50 pts.wt. of polyethyleneglycol dimethacrylate as a crosslinking agent expressed by formula II, and 20-50 pts.wt. of monomers copolymerizable with these. In this process, spironaphthooxadine compd. expressed by structural formula III is incorporated by 0.005-2 pts.wt.



ここで、 $R_1$  は水素原子、 $\alpha$  コケノ子、  
 四塩アルキル基、 $\beta$  シクロペンタジエン、 $H$ 、 $H'$ 、  
 $\beta$  ノンドリン基を示し、 $R_2$  は、紅藻アルキル基、  
 アルコキシアルキル基、アリール基を示す。

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 1 4 1 9 5

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 8 月 5 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

G02C 7/00

C08F220/18

220/20

識別記号

MMF

MMV

庁内整理番号

7242-4J

7242-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 1 9 4 7 5

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 1 月 1 3 日

(71) 出願人 5 9 1 1 3 1 0 0 6

株式会社東京計画

東京都豊島区東池袋 4 丁目 3 番 3 号

(72) 発明者 本田 智士

東京都豊島区東池袋 4 丁目 3 番 3 号 株式

会社東京計画内

(72) 発明者 嘉悦 勲

大阪府高槻市八幡町 1 - 2 4

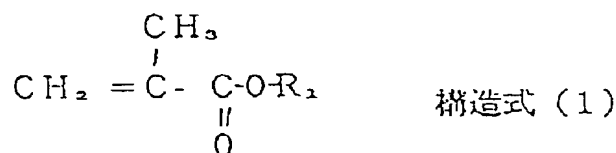
(74) 代理人 弁理士 菊池 武胤

(54) 【発明の名称】 高濃度調光材料

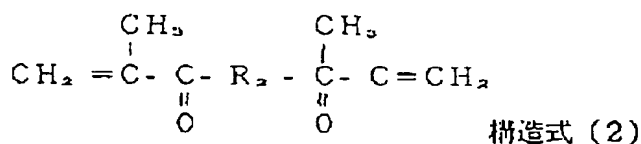
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 プラスチック製でサングラス等に有効に使用される紫外線照射に対して発色の大きい、消色速度に優れた調光材料を提供する。

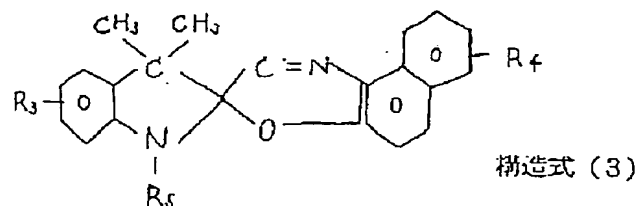
【構成】 構造式 1 で示される単量体を 30 ~ 80 重量部、構造式 2 で示される架橋剤 ポリエチレングリコールジメタクリレート 20 ~ 50 重量部、及びこれらと共に重合可能な単量体 20 ~ 50 重量部、とをラジカルキャスト重合成形するに際し、構造式 3 で示されるスピロナフトオキサジン系化合物を 0.005 ~ 2 重量部を含有させることに依って得られる紫外線により発色の大きい調光材料。



R<sub>2</sub> は、C<sub>6</sub> 以上のアルキル基



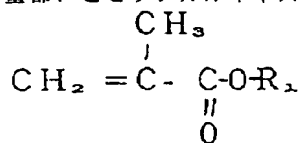
R<sub>2</sub> は、ポリエチレングリコール



R<sub>3</sub> は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基。R<sub>4</sub> は、インドリン基。R<sub>5</sub> は、低級アルキル基、アルコシアルキル基、アリルアルキル基。

## 【特許請求の範囲】

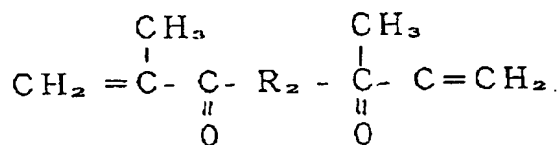
【請求項 1】 下記化 1〔構造式 (1)〕で示される単量体を 30～80 重量部、下記化 2〔構造式 (2)〕で示される架橋剤 ポリエチレングリコールジメタクリレート 20～50 重量部、及びこれらと共重合可能な単量体 20～50 重量部、とをラジカルキャスト重合成形す



構造式 (1)

ここで、 $\text{R}_1$  は、 $\text{C}_6$  以上のアルキル基を示す。

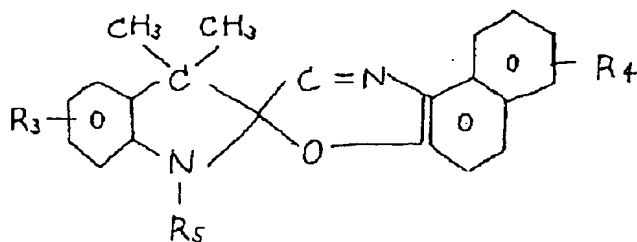
## 【化 2】



構造式 (2)

ここで、 $\text{R}_2$  は、ポリエチレングリコールを示す。

## 【化 3】



構造式 (3)

ここで、 $\text{R}_3$  は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基を示し、 $\text{R}_4$  は、インドリン基を示し、 $\text{R}_5$  は、低級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリルアルキル基を示す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線照射に対して発色濃度の大きい調光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般にサングラスとして用いられる透過光量の調節を可能とする調光材料は、ハロゲン化銀を有する硝子から出来ている。この硝子製のサングラスは、

るに際し、下記化 3〔構造式 (3)〕で示されるスピロナフトオキサジン系化合物を 0.005～2 重量部を含有させることに依って得られる紫外線により発色の大きい調光材料。

## 【化 1】

比較的光り（紫外線）が当たった時の発色、遮光時の消色速度も早く有用なものである。しかし、硝子製であるため重く、又割れ易く安全性に欠けるため、特に、戸外で使用されるサングラスとしては、適当なものではない。この為、プラスチック製の調光材料が強く望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、プラス

チック製の調光材料で、紫外線照射に対して発色の大きい消色速度に優れた調光材料は出現していない。この理由は、ハロゲン化銀がプラスチックに安定して均一に分散出来ないこと、また、調光材料としての有機フォトクロミック材料を有効にその機能を発現させる素材が開発されなかった事による。この意味から、サングラス等に有効に使用される紫外線照射に対して発色の大きい、消色速度に優れたプラスチック製の調光材料が強く望まれている。本発明は、以上の要請に応え、プラスチック製でサングラス等に有効に使用される紫外線照射に対して発色の大きい、消色速度に優れた調光材料を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の長鎖アルキル基を有する下記化 5〔構造式（１）〕で示される単量体を長鎖ポリエチレングリコールを有する下記化 6〔構造式（２）〕で示される架橋剤を主成分とするモノマー混合物に特定の有機フォトクロミック化合物である下記化 7〔構造式（３）〕で示されるスピロナフトオキサジン系化合物を混合して、これをラジカルキャスト重

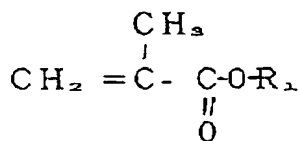
合成形を行うことを特徴とする調光材料である。

【 0 0 0 5 】本発明のプラスチック素材は、特定のモノマーのラジカルキャスト重合によって得られる。キャスト重合を行う理由は、特定のモノマー中の一成分が二官能性の架橋剤を含んでいる為に、熔融成形出来ないためである。特定の架橋剤を含むことにより、本発明の発色の主原料であるスピロナフトオキサジン系フォトクロミック材料を有効に溶解固定させ、成形物のプラスチック素材から容易に抜けでる（溶出）事がなくなる。その他材料の耐熱性を向上させるためにも有効なものである。

【 0 0 0 6 】本発明において用いられるモノマーは、次のような特定の単量体が用いられる。即ち、下記構造式（１）で示される長鎖アルキル基を側鎖に有するメタクリルエステル及び構造式（２）で示される長鎖ポリエチレングリコールを有する二官能メタクリルエステルを主成分とする。

【 0 0 0 7 】

【化 4】

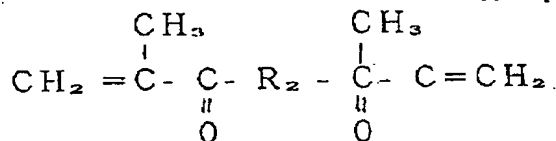


構造式（１）

ここで、 $\text{R}_1$  は、 $\text{C}_6$  以上のアルキル基を示す。

【 0 0 0 8 】

30 【化 5】

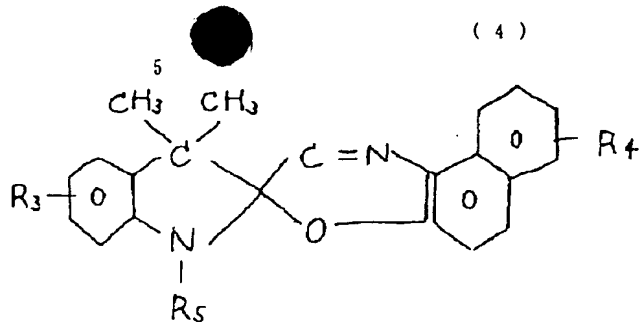


構造式（２）

ここで、 $\text{R}_2$  は、ポリエチレングリコールを示す。

【 0 0 0 9 】

40 【化 6】



構造式(3)      ここで、 $R_3$ は水素原子、ハロゲン原子、  
低級アルキル基、アルコキシ基を示し、 $R_4$ は、  
インドリン基を示し、 $R_5$ は、低級アルキル基、  
アルコキシアルキル基、アリルアルキル基を示す。

【0010】本発明に於て、構造式(1)及び、構造式(2)で長鎖アルキル基及び、ポリエチレングリコール基を有するメタクリルエステルが用いられる理由は、長鎖アルキル基及び、ポリエチレングリコール基によって、本発明の調光材料の素材が部分的に柔なんになり、これに含まれる本発明で用いられる有機フォトクロミック材料分子が自由に動き易く、充分フォトクロミック性能を発揮しやすくなるためである。この為、調光材料が紫外線の照射時に対して俊敏に発色し、また、遮光によって俊敏に消色することが可能になる。この意味から、構造式(1)の化合物の側鎖である $R_1$ は、 $C_6$ 以上のアルキル基が適当な単量体として用いられる。 $C_6$ 以下のアルキル基では、材料を十分に柔なんとすることが出来ず、結果として有効な調光機能を発揮できなくなる。特に、好ましくは、 $C_6$ 以上から $C_{12}$ 程度のアルキル基が適当である。 $C_{12}$ を超えると柔軟性が大きく組合せに依っては耐熱性が極度に低下するためである。

【0011】次に、構造式(2)の化合物は、ポリエチレングリコール $R_2$ を有する二官能性メタクリルエステルである。この二官能性のメタクリルエステルを必須の成分とする理由は、本発明の調光材料の素材が、部分的に柔なんになり、これに含まれる本発明で用いられる有機フォトクロミック材料分子が、自由に動き易く、充分フォトクロミック性能を発揮しやすくなるためや、本発明で用いられるフォトクロミック材料を有効に溶解固定させ、成形後のプラスチック素材から容易に溶出することを防ぐ為と、架橋することに依って材料の耐熱性を向上させるためである。

【0012】構造式(2)の化合物中の $R_2$ は、本発明では、例えば次のような特定の限定されたポリエチレングリコールが用いられる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールである。これ以上大きいポリエチレングリコールは、本発明では、柔軟性が大きく組合せに依っては耐熱性が極度に低下する

ためである。この範囲の $R_1$ を有する架橋剤を用いることにより、後述のフォトクロミック化合物を安定に樹脂内にとどめるとともに、樹脂の耐熱性を高める点で極めて有効である。

【0013】構造式(1)の具体例としては、一例として次のような化合物を挙げることが出来る。しかしながら、これらは一例であり本発明はこれらに限定されない。構造式(1)の例として $n$ -ヘキシルメタクリレート、 $n$ -ヘプチルメタクリレート、 $n$ -オクチルメタクリレート、 $n$ -ノナンメタクリレート、 $n$ -デカンメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ウンデカンメタクリレート、等を挙げることが出来る。

【0014】本発明のモノマーは、これら化合物(1)及び(2)の他に、これら化合物(1)及び(2)と共重合可能な単量体を共重合相手として用いることが出来る。この共重合可能な単量体が用いられる意図は、共重合体の重合速度を調節したり、モノマー粘度をラジカルキャストリング重合に適した粘度に調節したり、又、成形性を調整したり、樹脂の屈折率を調整する等、種々の目的のために使用される。具体的なこれら第3成分としての単量体の例としては、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、等の各種メタクリルエステル、スチレン、クロルスチレン、プロモスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、等の各種ビニル化合物等である。これらはほんの一例であり、本発明は、これらにのみ限定されない。

【0015】次に、本発明で用いられるモノマー成分としての化合物(1)及び(2)、及び第3成分の割合は、化合物(1)30~80重量部、化合物(2)20~50重量部、第3成分20~50重量部、が適当な範囲として用いられる。化合物(1)の単量体が30重量

部未満であると、フォトクロミック材料が充分なその発色、消色機能を発揮出来ず、発色、消色機能が遅くなるだけでなく、発色濃度を大きくすることが出来ない。

又、80重量部を超えると発色、消色速度は良好であるが、樹脂が柔なんになり過ぎ、耐熱性が不足し、実用に向くサングラス等にならない場合があるためである。次に、化合物(2)の使用が20重量部未満であると、架橋効果に乏しく、フォトクロミック材料の溶出を容易にするだけでなく、樹脂の耐熱性も低下する。又、50重量部を超えると、架橋効果が大きくなり、フォトクロミック材料の発色、消色機能を低下させ、発色、消色速度の遅い材料となる。又、第3成分のモノマーは、その使用目的によって20～50重量部の範囲で使用するにより、良好な調光材料とすることが出来る。

【0016】以上の理由により、本発明の調光材料のモノマー原料は、化合物(1)で示される単体が30～80重量部、化合物(2)で示される架橋剤20～50重量部、第3成分の単体20～50重量部、が適当な組成として用いることが可能である。

【0017】次に、本発明で上記モノマーに溶解使用されるフォトクロミック材料について述べる。本発明で用いられる有機フォトクロミック材料は、構造式(3)で示されるスピロナフトオキサジン系化合物である。これらのナフタレン環にインドリン基が置換基として結合したスピロナフトオキサジン系化合物は、本発明の特定の樹脂中では、光の照射、及び光の除去によって、発色、消色の繰り返し変化、即ち調光機能が長期間安定に発揮される。又、本発明の特定の樹脂中では、きわめて安定であり、長期に渡って溶出することが無い。更に、構造式(3)で示されるインドリン基が置換基として結合したスピロナフトオキサジン系化合物は、本発明の特定の樹脂中では、極めて発色濃度を大きくすることが可能なことも大きな特徴である。置換基としてのインドリン基は、ナフタレン環への置換位置は、本発明では、特に限定はない。

【0018】上記構造式(3)で示されるスピロナフトオキサジン系化合物の具体的な一例を示すと、1, 3, 3-トリメチル-5'-インドリノスピロ〔インドリン-2, 3'-(3H)ナフト〔2, 1-b〕(1, 4)オキサジン〕、1, 3, 3-トリメチル-9'-インドリノスピロ〔インドリン-2, 3'-(3H)ナフト〔2, 1-b〕(1, 4)オキサジン〕、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-5'-インドリノスピロ〔インドリン-2, 3'-(3H)ナフト〔2, 1-b〕(1, 4)オキサジン〕、1, 3, 3, 5-テトラメチル-5'-インドリノ-9'-メトキシスピロ〔インドリン-2, 3'-(3H)ナフト〔2, 1-b〕(1, 4)オキサジン〕、1-(p-クロロベンジル)-3, 3-ジメチル-5'-インドリノスピロ〔インドリン-2, 3'-(3H)ナフト〔2, 1-b〕(1, 4)オ

キサジン〕、1-イソプロピル-3, 3, 5-トリメチル-9'-インドリノスピロ〔インドリン-2, 3'-(3H)ナフト〔2, 1-b〕(1, 4)オキサジン〕、等を例として述べる事が出来るが、本発明ではこれらのみに限定されない。

【0019】次に、これら構造式(3)で示されるスピロナフトオキサジン系化合物の使用量は、本発明においては、樹脂100重量部あたり0.005～2.0重量部が用いられる。0.005重量部に満たないと、発色濃度が低く、有効な調光材料とならない。又、2.0重量部を超えても大幅な発色の増加が期待できないだけでなく、遮光時の消色速度が遅くなる傾向があるので、本発明では、0.005～2.0重量部、更に好ましくは、0.01～1.5重量部が採用される。

【0020】次に、本発明の調光材料の具体的な製造方法を述べる。前述した様に、本発明の樹脂は、ラジカルキャスト重合によって得られる。まず、本発明の範囲内の特定のモノマー組成に、これに特定量のスピロナフトオキサジン系化合物を溶解混合し、更に、ラジカル重合開始剤を添加して均一なモノマー溶液を作製する。このモノマー溶液を硝子製、各種のプラスチック製、または、金属製で出来た型(モールド)の中に注入し、室温もしくは、加温下にラジカル重合を開始させ、目的とする形状に成形された調光材料を得ることが出来る。ラジカル重合開始剤は、特に限定はなく通常、ラジカル重合に用いられる開始剤を使用することが出来る。又、重合温度は、室温から120℃程度の範囲の温度が一般に使用される。

【0021】この様にして得られた成形物は、そのままサングラス等として使用することもできるが、用途によって切削、研磨などの手段を施して各種の調光材料とすることも可能である。又、染色、ハードコート、反射防止コート等を施すことも有力な手段である。この様にして得られた本発明の調光材料は、従来の硝子製の調光材料と比べ格段に軽く、安全であり、又、調光機能(特に、発色濃度)に優れた調光材料を提供するものである。次に、実施例で更に、説明を加える。

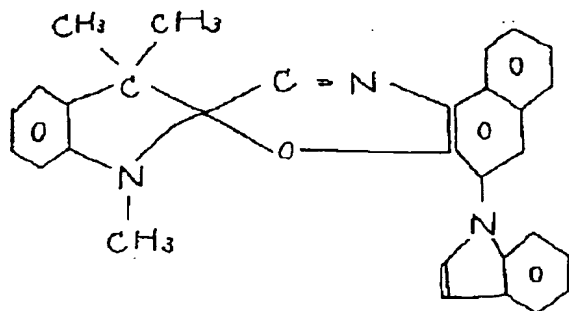
#### 【0022】実施例(1)

2-エチルヘキシルメタクリレート 55重量部  
エチレングリコールジメタクリレート 20重量部  
メチルメタクリレート 25重量部

を良く混合し、これに、下記化7〔構造式(3-1)〕で表される1, 3, 3-トリメチル-5'-インドリノスピロ〔インドリン-2, 3'-(3H)ナフト〔2, 1-b〕(1, 4)オキサジン〕、0.12重量部を完全に溶解させた。

#### 【0023】

#### 【化7】



### 構造式 (3-1)

【0024】更に、ラウロイルパーオキサイド1.0重量部を室温で溶解させ、モノマー溶液とした。これを、ガasketで固定された等しい曲率球面を有する硝子製モールドの間に注入し、次の条件で重合を行った。

50℃	16時間
70℃	4時間
90℃	2時間

重合後の成形体は、厚み1.6mm、ジオブター0.00で度はなく、サングラスとして適当な物であった。

又、無色透明で、可視光線透過率は、89%を示した。この成形体を太陽光に当てたところ、淡青色に変化した(22℃)。3分後には可視光線透過率は、45%になった。次に、これをすぐ遮光し、その消色速度を観察したところ、

2分後	80%
3分後	89%

と完全に元に消色し、有用な調光機能を有することが認められた。この調光材料を15日間屋外に放置後、外観を観察したところ全く変化はなく、フォトクロミック材

料の成形物からの溶出は認められなかった。又、15日間屋外に放置後のこの調光材料の暗所での可視光線透過率は、前と同じく89%を示した。また再び太陽光に当てたところ(22℃)、3分後には可視光線透過率は、47%を示し、殆ど劣化していないことが確認できた。消色速度は、次のようであった。

2分後	80%
3分後	89%

この様に、本調光材料は、有用な調光機能(特に発色濃度が高い)を安定に持続することが確認された。

### 【0025】実施例(2)

市販のステアリルメタクリレートをメタノールに溶解させ、これを活性炭層で濾過することにより、精製し、99.8%以上の純度のステアリルメタクリレートを得た。この

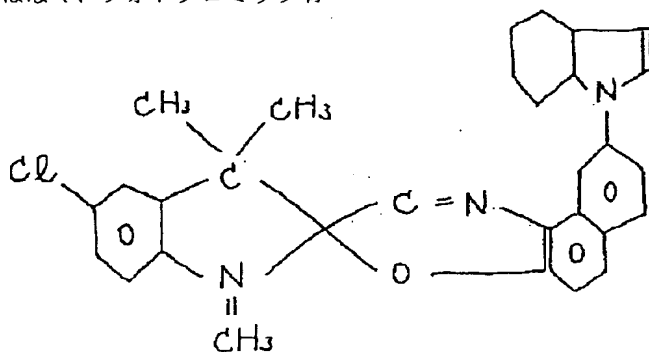
ステアリルメタクリレート	40重量部
ジエチレングリコールジメタクリレート	30重量部
イソプロピルメタクリレート	25重量部
$\alpha$ -メチルスチレン	5重量部

を混合し、更に、有機フォトクロミック材料として、下記化8〔構造式(3-2)〕で表される5-クロロ-1,3,3'-トリメチル-9'-インドリノスピロ〔インドリン-2,3'-(3H)ナフト〔2,1-b〕

(1,4)オキサジン〕0.8重量部を溶解させて、これにラウロイルパーオキサイド1.0重量部を室温で溶解させ、モノマー溶液とした。

### 【0026】

### 【化8】



### 構造式 (3-2)

【0027】このモノマー溶液を実施例(1)と同じ方法でラジカルキャスト重合を行い厚み1.6mmの成形物を得た。調光特性は、次の通りであった。(いずれも22℃)

初期可視光線透過率	89%
太陽光照射 3分後	40%
(暗所での) 消色速度 2分後	76%
3分後	89%

また、15日後の屋外放置後もフォトクロミック材料の

溶出は全く認められず、又、調光機能は、殆ど変化は、認められなかった。

### 【0028】

【発明の効果】本発明の調光材料は、従来の硝子製の調光材料と比較し、格段に軽く、又 プラスチック製特有の衝撃強さが有り、サングラス等に使用される場合、硝子製と比べ安全であり、特に、紫外線照射に対して発色の大きい調光材料を提供するものである。